

лежності показали, що електроліти мають достатньо високу стабільність в інтервалі потенціалів до 4,5 В відносно Li електроду. Введення до складу електроліту ДМСО-БсLi таких розчинників, як γ -бутиролактон, диметилкарбонат, пропіленкарбонат, та етиленкарбонат дещо знижували розчинність солі та електропровідність електроліту. Але використання сумішей електролітів було пов'язане з необхідністю підвищення електрохімічної стабільності електроліту при роботі ЛХДС, до складу яких входять катодні матеріалів на основі оксидів. Електроліти були випробувані в елементах дискової конструкції з катодами на основі ванадату літію та марганцевої шпінелі. Отримані результати показали, що БсLi може бути використаний як іоногенний компонент в ЛХДС.

Список літератури: 1. V.I. Sirenko et al. Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 175, – P. 581 – 585. 2. Електроліт для літєвих джерел струму на основі бенолсульфонату літію та диметилсульфоксиду: Сіренко В.І., Потапенко О.В., Змієвська Т.А. та інші. Заявка на винахід а 2006 09385 МПК(2006) H01M6/14. Дата подання 28.08.2006 р.

Надійшла до редколегії 06.04.08

УДК 544.726+544.622+546.76

Л.М. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ, канд. хим. наук,
Ю.С. ДЗЯЗЬКО, канд. хим. наук, **С.Л. ВАСИЛЮК**,
В.Н. БЕЛЯКОВ, член-корреспондент НАН Украины ИОНХ
им. В.И.Вернадского НАН Украины, г. Киев.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕССОЛИВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ Cr (VI) –СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ИОНООБМЕННИКА

Досліджено рухливність іонів Cr (VI) в неорганічному наноструктурованому іоніті на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) під дією електричного струму та в аніонообмінних мембранах різної природи. Знайдено, що найкращим для електродеіонізації розбавлених розчинів Cr (VI) є використання іоніту ГДЦ з керамічними композиційними мембранами на основі ГДЦ.

The mobility of Cr (VI) ions in the inorganic nanostructure ion exchanger based on hydrated zirconium dioxide (ZHD) under influence of electric field and in the anion exchange membrane with different nature. It was found the best condition for electrodeionization of diluted Cr (VI) solutions is the usage of ZHD with ceramic composite membranes based on ZHD.

Введение. Гальванические процессы предполагают образование жидких стоков, содержащих, в частности, токсичные ионы Cr (VI). Метод электродеионизации, при котором одновременно реализуется извлечение токсичного компонента ионитом и регенерация последнего, является одним из перспективных направлений для решения этой задачи [1]. Рассмотрена возможность использования в процессах электродеионизации неорганического ионита на основе наноструктурированного гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), проявляющего анионообменную способность и устойчивого в агрессивных средах [2]. Эффективность применения ионитов в процессах электрохимической очистки определяется подвижностью поглощенных ионов в фазе ионообменника [3-5], определяемой электромиграционным методом [3, 4].

Методика эксперимента. Образцы были синтезированы через стадию золя с последующим осаждением гидрогеля ГДЦ. Полученные материалы представляли собой амфотерные гидрогелевые иониты с содержанием воды 85 % и полной анионообменной емкостью 300 моль/м³.

Экспериментальная установка состояла из трехкамерной электродиализной ячейки, трех независимых жидкостных цепей, источника тока и измерительных приборов [3, 5]. Электродные камеры отделялись от камеры обессоливания мембранами: катионообменной *Nafion-117* и анионообменной *AMI-7001* либо керамической, содержащей ГДЦ. В центральном отделении располагался слой ионита толщиной 1 см, через который в проточном режиме пропускали деионизированную воду либо раствор, содержащий 0,1 моль/м³ Cr (VI) (в этом случае использовали керамическую мембрану). Площадь мембран (S) составляла 8 см². Начальная концентрация Cr (VI) в ионите ($C_{Cr,u}$) составляла 160 моль/м³. В ходе электрорегенерации контролировали содержание ионов Cr (VI) в анолите.

Результаты и обсуждение. Величины потока ($N_{Cr,u}$) и коэффициент диффузии ($D_{Cr,u}$) рассчитывали из зависимостей количества Cr(VI) в анолите ($n_{Cr,an}$) от времени (t), учитывая падение напряжения в слое ионита ($grad E$):

$$N_{Cr,u} = \frac{1}{S} \frac{dn_{Cr,a}}{dt} = \frac{D_{Cr,u} F}{zRT} C_{Cr,u} grad E \quad (1)$$

По мере увеличения напряжения величины $N_{Cr,u}$ и $D_{Cr,u}$ уменьшались (рис. 1), что было обусловлено химическим взаимодействием ионов Cr (VI) и материала полимерной органической мембраны.

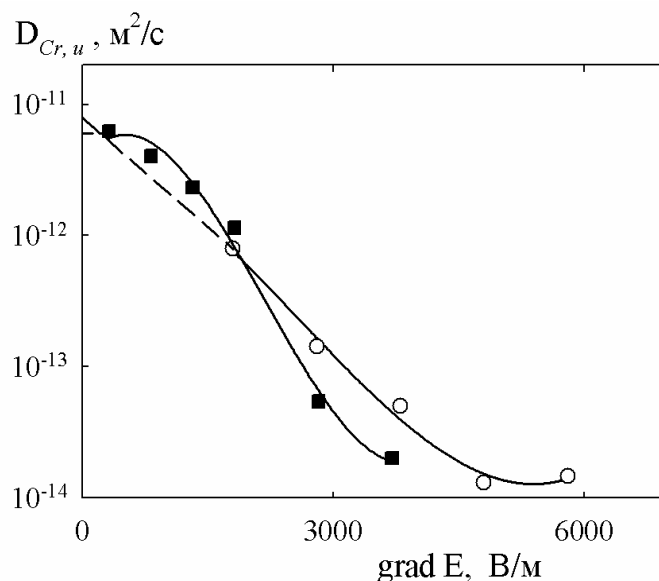


Рис. 1. Коэффициент диффузии ионов Cr(VI) через фазу ионита как функция $grad E$:
 ■ – полимерная мембрана, ○ – неорганическая композиционная мембрана.

В случае керамической мембраны возникал дополнительный потенциал, обусловленный диффузией электролита из анолита в католит, что приводило к увеличению сопротивления мембраны и, как следствие, к снижению $grad E$. При этом следует учитывать коэффициент диффузии в самой мембране ($D_{Cr,m}$), который был определен в условиях разомкнутой цепи на основании зависимостей концентрации Cr (VI) в анолите от t (рис. 2) по уравнению: $D_{Cr,m} = l_m^2 / 6t_a$, где l_m – толщина мембраны, м, t_a – приведенное время, экстраполированное на $C_{Cr} = 0$. Установлено, что значение $D_{Cr,m}$ для полимерной мембраны составляло $4,68 \cdot 10^{-11} m^2/c$ ($l_m = 0,48$ мм), а для неорганической – $1,8 \cdot 10^{-10} m^2/c$ (2,75мм). Подвижность ионов Cr(VI) в органической мембране была на была порядок меньше, чем в керамической композитной. Тем не менее, значения подвижности сорбированных ионов Cr (VI), полученные экстраполированием $D_{Cr,u}$ на $grad E=0$ (рис. 1) практически одинаковы для различных типов мембран ($\sim 8,36 \cdot 10^{-12} m^2/c$).

Изучена возможность использования неорганических наноструктурированных ионитов ГДЦ для обессоливания растворов, содержащих Cr (VI). При прокачивании очищаемого раствора через камеру обессоливания (линейная

скорость 0,08 см/с) процесс включал в себя поглощение Cr (VI) ионитом и перенос в анодное отделение (таблица).

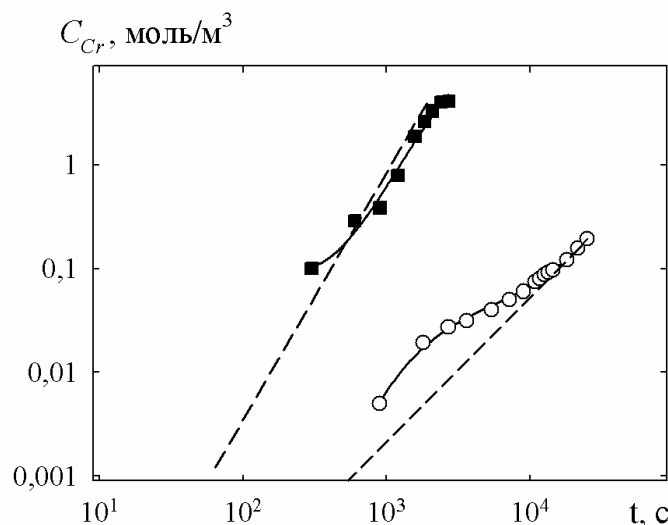


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Cr(VI) в анолите от времени диализа:
 ■ – полимерная мембрана, ○ – неорганическая композиционная мембрана.

Таблица

Электродеионизация Cr (VI)-содержащих растворов

| | Керамическая композиционная мембрана | | | AMI-7001 |
|---|--------------------------------------|------|------|----------|
| Напряжение, В | 5 | 10 | 20 | 10 |
| $n_{Cr, a}$, моль (за 8 ч.) | 0,14 | 0,18 | 0,05 | 0,03 |
| N_{Cr} , моль/м²·с * 10 ⁻⁷ | 22,8 | 13,5 | 9,6 | 2,7 |
| Степень очистки, % | 50 | 45 | 28 | 25 |

Выводы. Наилучшие показатели очистки достигались при использовании ГДЦ в сочетании с керамической мембраной. При этом транспорт ионов осуществлялся как через раствор, так и через ионит.

Список литературы: 1. Заболоцкий В.И., Цаплин И.И., Никоненко В.В. и др. // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”, 1999. – Т. 35, № 5. – С. 630 – 640. 2. Бортун А.И., Малиновский Г.А., Хайнаков С.В., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 1. – С. 7 – 10. 3. Dzyazko Yu. S., Belyakov V. N. // Desalination. – 2004. – V. 162. – P. 179 – 189. 4. Spoor, P.B., ter Veen, W.R., Janssen L.J.J. // J. Appl. Electrochem. – 2001. – V. 31. – P. 1071 – 1077. 5. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. хим. – 2005. – Т. 78, № 3. – С. 418 – 424.

Поступила в редколлегию 15.04.08